

Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

NOV 00 / 14 1 30

BUNDE REPUBLIK DEUTSCHLAND

10/539957

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 09 FEB 2004

WIPO PCT

REC'D 09 FEB 2004

WIPO

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

EP 103/14196

Aktenzeichen:

102 59 266.7

Anmeldetag:

17. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Thermoplastische Formmassen

IPC:

C 08 L, C 08 J

BEST AVAILABLE COPY

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schmidt C.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

- 5
- A) mindestens ein kautschukfreies Copolymer, das keine Hydroxy-, Säure-, Amino- oder Anhydridgruppe enthält, auf der Basis mindestens eines vinylaromatischen Monomeren (a1) und mindestens eines Copolymeren (a2),
- B) mindestens ein kautschukfreies Polymer, das mindestens eine Hydroxy-, Säure- oder Aminogruppe enthält,
- 10 C) 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E, mindestens eines Kautschuks,
- D) mindestens ein Terpolymer, erhältlich aus
- d1) mindestens einem vinylaromatischen Monomeren,
- d2) mindestens einem C₁-bis-C₄-Alkyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylnitril und
- d3) 0,4 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten d1) bis d3), mindestens eines Monomeren, das ein α,β -ungesättigtes Anhydrid enthält und
- 15 E) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Isocyanatgruppen.

20 2. Thermoplastische Formmasse nach einem der Ansprüche 1 und 2, worin die Komponente D einen Anteil von 0,4 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E, hat.

25 3. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 und 2, worin die Komponente E einen Anteil von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E, hat.

30 4. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Komponente A mindestens ein Copolymer eines vinylaromatischen Monomeren mit einem (Meth)acrylnitril.

5. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend als Komponente B mindestens ein Polyester oder Polyamid.

35 6. Verwendung einer thermoplastischen Formmasse, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, zur Herstellung von Fortteilen, Folien oder Fasern.

7. Formteile, Folien oder Fasern erhältlich unter Verwendung einer thermoplastischen Formmasse, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

8. Verfahren zur Verbesserung der Verträglichkeit einer thermoplastischen Formmasse, enthaltend
- 5
- A) mindestens ein kautschukfreies Copolymer, das keine Hydroxy-, Säure-, Amino- oder Anhydridgruppe enthält, auf der Basis mindestens eines vinylaromatischen Monomeren (a1) und mindestens eines Copolymeren (a2),
- 10
- B) mindestens ein kautschukfreies Polymer, das mindestens eine Hydroxy-, Säure- oder Aminogruppe enthält, und
- C) 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E, mindestens eines Kautschuks, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten A bis C in Gegenwart von
- 15
- D) mindestens einem Terpolymeren erhältlich aus
- d1) mindestens einem vinylaromatischen Monomeren,
- d2) mindestens einem C₁-bis-C₄-Alkyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylnitril und
- d3) 0,4 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten d1) bis d3), mindestens eines Monomeren, das ein α,β -ungesättigtes Anhydrid enthält, und
- E) mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei Isocyanatgruppen mischt.
9. Verwendung einer Mischung aus
- 20
- mindestens einem Terpolymeren D erhältlich aus
- d1) mindestens einem vinylaromatischen Monomeren,
- d2) mindestens einem C₁-bis-C₄-Alkyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylnitril und
- d3) 0,4 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten d1) bis d3), mindestens eines Monomeren, das ein α,β -ungesättigtes Anhydrid enthält,
- 25
- und
- mindestens einer Verbindung E mit mindestens zwei Isocyanatgruppen als Verträglichkeitsvermittler für thermoplastische Formmassen, umfassend mindestens ein kautschukfreies Polymer, das mindestens eine Hydroxy-, Säure- oder Aminogruppe enthält.

Thermoplastische Formmassen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, die
- A) mindestens ein kautschukfreies Copolymer, das keine Hydroxy-, Säure-, Amino- oder Anhydridgruppe enthält, auf der Basis mindestens eines vinylaromatischen Monomeren (a1) und mindestens eines Comonomeren (a2),
- 10 B) mindestens ein kautschukfreies Polymer, das mindestens eine Hydroxy-, Säure- oder Aminogruppe,
- C) 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E, mindestens eines Kautschuks,
- D) mindestens ein Terpolymer erhältlich aus
- 5 d1) mindestens einem vinylaromatischen Monomeren,
- d2) mindestens einem C₁-bis-C₄-Alkyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylnitril und
- d3) 0,4 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten d1) bis d3) , mindestens eines Monomeren, das ein α,β -ungesättigtes Anhydrid und
- 20 E) mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Isocyanatgruppen enthalten.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formteilen, Folien oder Fasern sowie die Formteile, Folien oder Fasern, die unter Verwendung der thermoplastischen Formmassen erhältlich sind. Des

- 25 Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Verträglichkeit von Formmassen und ein Mittel zur Verbesserung der Verträglichkeit von Formmassen. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen und der Beschreibung zu entnehmen.

- 30 Unterschiedliche Polymere, die nicht oder nur teilweise miteinander mischbar sind, zu kombinieren, um Materialien mit besonderem Eigenschaftsprofil zu erzeugen, ist an sich bekannt. Auch ist es bekannt, die Verträglichkeit der Phasen und damit die mechanischen Eigenschaften der Formmassen dadurch zu verbessern, dass man Verbindungen zusetzt, die mit den Polymeren einer oder aller in dem Blend vorhandener Phasen reagieren können.

- 35 Das Konzept bestand dabei häufig darin, eine der Phasen, beispielsweise den Kautschuk, selbst zu funktionalisieren und sie gegenüber der anderen Phase und einem Verträglichkeitsvermittler reaktionsfähig zu machen. So wird gemäß der japanischen Offenlegung JP 11-166116 ein Pfropfkautschuk mit funktionellen Gruppen hergestellt und mit einer Mischung zweier Polyester, Polybutylenterephthalat und Polycaprolacton, vermischt, wobei ein Isocyanat mit verwendet wird.

Derartige Formmassen haben jedoch den Nachteil, dass die Kautschuke erst durch spezielle aufwendige Synthesen hergestellt werden müssen.

5 Aus dem US- Patent 4,902,749 geht hervor, dass ein modifiziertes Styrolpolymer, das funktionelle Gruppen, die mit Hydroxy- oder Aminogruppen reagieren können, darunter auch Anhydrid- oder Isocyanatgruppen, aufweist, in einer Formmasse aus Polyamid und einem Kautschuk mit verwendet werden kann.

10 Gemäß der EP-A 784 080 waren Formmassen aus Polyamid und einem Kautschuk bekannt, die funktionalisierte Terpolymere z.B. aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid, als Verträglichkeitsvermittler enthalten. Diese Formmassen weisen zwar bereits ein gutes Schlagzähigkeitsniveau auf, ihre Reißdehnungswerte sind jedoch für einige Anwendungen nicht hinreichend.

15 Kautschukfreie Formmassen auf der Basis von Polyethylenterephthalat und Polystyrol und Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer sowie Poly[methylen(phenylenisocyanat)] (PMPI) als Verträglichkeitsvermittler wurden von Ju und Chang (Polymer 41(2000) 1719-1730) beschrieben. Diese Formmassen sind für viele Anwendungszwecke zu spröde. Ferner ist die Mischbarkeit der Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit vielen Polymeren nicht gut
20 genug, um eine entscheidende Eigenschaftsverbesserung bewirken zu können.

In der (nicht vorveröffentlichten) Diplomarbeit von Tomoki Kitagawa, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, 2002, wurden kautschukfreie Formmassen aus Polybutylenterephthalat und Styrolacrylnitrilcopolymeren mit PMPI als Verträglichkeitsvermittler
25 untersucht. Darüber hinaus waren Mischungen von Polybutylenterephthalat mit PMPI und Terpolymeren aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid Gegenstand der Untersuchungen.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, kautschukhaltige thermoplastische Formmassen zu finden, deren mechanische Eigenschaften durch Verträglichkeitsvermittlung weiter verbessert sind. Insbesondere sollten die thermoplastischen Formmassen verbesserte Zähigkeit und insbesondere verbesserte Reißfestigkeit bei optimierter Fließfähigkeit zeigen. Demgemäß wurden die eingangs erwähnten thermoplastischen Formmassen gefunden.

Komponente A

35

Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens ein kautschukfreies Copolymer, das weder Hydroxy-, Säure-, Amino- noch Anhydridgruppen aufweist. Die erfindungsgemäßen Formmassen können aber auch eine Mischung aus zwei

oder mehr, beispielsweise drei bis fünf dieser Copolymere unterschiedlichen monomeren oder strukturellen Aufbaus enthalten. Bevorzugt besteht die Komponente A aus einem Copolymeren eines Typs.

- 5 Diese Copolymeren basieren auf mindestens einem, z.B. einer Mischung aus zwei oder mehr, beispielsweise drei bis fünf unterschiedlichen vinylaromatischen Monomeren (a1). Als vinylaromatische Monomere a1) kommen z.B. Styrol und substituierte Styrole, wie C₁-bis C₈-Alkyl kernalkylierte Styrole wie p-Methylstyrol oder t-Butylstyrol in Betracht. Besonders bevorzugt werden darunter Styrol, α -Methylstyrol oder deren Mischungen.

- 10 Als Comonomere (a2) kommen mindestens ein, beispielsweise eine Mischung aus zwei oder mehr, beispielsweise drei bis fünf unterschiedliche ethylenisch ungesättigte Monomere a2) in Betracht. Bevorzugt wird nur ein Copolymer a2) eines Typs eingesetzt. Beispiele derartiger Comonomerer a2) sind N-substituierte Maleinimide wie N-Methyl-, N-Phenyl- oder N-Cyclohexylmaleinimid, Alkylacrylate oder Alkylalkylacrylate, insbesondere C₁-bis-C₄-Alkylacrylat oder C₁-bis-C₄-Alkylmethacrylat, z.B. Methylmethacrylat, Acrylnitril oder Methacrylnitril.

- 15 Gemäß einer Ausführungsform sind dabei Copolymere A bevorzugt, die aus 60 bis 99 Gew.-%, bevorzugt aus 65 bis 95 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren und 1 bis 40, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten a1) und a2), die sich zu 100 Gew.-% addieren, mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaut sind.

- 20 Die Copolymere A können linear oder verzweigt sein, blockartigen Aufbau haben oder statistisch aufgebaut sein. Die Copolymere A können niedrige Molekulargewichte aufweisen oder hochmolekular sein. Es ist möglich, dass die Copolymere A eine breite oder eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

- 25 Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Komponente A um ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer oder ein α -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymer. Im Allgemeinen liegen ihre Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) im Bereich von 40.000 bis 2.000.000, bevorzugt von 60.000 bis 150.000 g/mol. Ihr Polydispersitätsindex (PDI = gewichtsmittleres Molekulargewicht / zahlenmittleres Molekulargewicht) ist bevorzugt kleiner als 2,5, bevorzugt kleiner als 2,3 (bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandard und Tetrahydrofuran als Eluent, siehe auch M. Lechner et al. Makromolekulare Chemie 2. Aufl., 30 Birkhäuser Verlag, Basel 1996, S. 295 bis 299).
- 35

Die Copolymeren A sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren wie Substanz-, Lösungs-, Suspensions-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation oder aber durch kontrollierte radikalisch Polymerisation hergestellt werden.

- 5 Der Anteil der Komponente A an den erfindungsgemäßen Formmassen beträgt im Allgemeinen von 1 bis 50 bevorzugt von 3 bis 45, insbesondere von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E, die sich zu 100 Gew.-% addieren.

Komponente B

10

Die thermoplastischen Formmassen enthalten erfindungsgemäß mindestens ein kautschukfreies Polymer, das mindestens eine, z.B. zwei oder mehr, beispielsweise drei bis fünf Hydroxy-, Säure- oder Aminogruppen enthält. Diese Polymeren B können auch eine Mischung der genannten Gruppen enthalten, z.B. eine Hydroxy- und eine Säuregruppe oder eine Hydroxy- und eine Aminogruppe. Besonders bevorzugt enthalten die Polymeren B zwei dieser Gruppen. Insbesondere sind diese die Endgruppen des Polymeren B. Die Komponente B kann auch eine Mischung aus zwei oder mehr, z.B. drei bis fünf unterschiedlichen Polymeren B sein. Darunter ist es bevorzugt entweder nur ein oder eine Mischung aus zwei Polymeren B unterschiedlichen Typs zu verwenden.

20

Beispiele geeigneter Polymerer B sind Kondensationspolymere wie Polyester oder Polyamide.

Eine erste Gruppe als Polymere B bevorzugter Polyester sind Polyalkylterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

25

Derartige Polyalkylterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben oder sind nach an sich bekannten Methoden erhältlich. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

30

Diese Polyalkylterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

35

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloalipha-

tische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

5 Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

10 Als besonders bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat (PET), Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat (PBT) oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

15 Die Viskositätszahl der Polyester liegt im Allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.

20 Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

25 Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente B eine Mischung aus PBT und Polyestern, welche verschieden von PBT sind, beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil des Polyethylenterephthalates beträgt in der Mischung vorzugsweise bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponente B.

30 Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

35

- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der

Spritzgußverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

- 5 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

- 10 Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

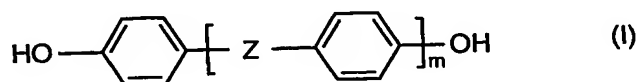
- 15 Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

- 20 Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Dessen Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

- Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

- 25 Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 mol-% Terephthalsäure mit ca. 20 mol-% Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

- 30 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



- 35 in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen (I) können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

- 5 Dihydroxydiphenyl,
Di-(hydroxyphenyl)alkan,
Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
Di-(hydroxyphenyl)ether,
Di-(hydroxyphenyl)keton,
10 di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,
 α,α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
Resorcin und
Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

15

Von diesen werden

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
20 α,α' -Di-(4'-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

25

- 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
2,2-Di(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,
1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
3,4'-Dihydroxybenzophenon,

30

- 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

oder deren Mischungen bevorzugt.

- 35 Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaroma-
tischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyal-
kylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymeren wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

5

Des Weiteren geeignet als Komponente B sind Polyamide mit aliphatischem, teilkristallinem oder teilaromatischem sowie amorphem Aufbau jeglicher Art und deren Blends, einschließlich Polyetheramiden wie Polyetherblockamiden. Unter Polyamiden im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen erfindungsgemäß alle bekannten Polyamide und solche, die nach an sich bekannten Verfahren erhältlich sind, verstanden werden.

10

Solche Polyamide weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 350, vorzugsweise 110 bis 240 ml/g auf bestimmt in einer 0,5 gew.-%-igen Lösung in 96 gew.-%-iger Schwefelsäure bei 25°C gemäß ISO 307.

15

Halbkristalline oder amorphe Polyamide mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000 sind bevorzugt. Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polyaurinlactam, sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

20

Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure (= Decandicarbonsäure) und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als Säuren genannt.

25

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

30

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid (PA 66) und Polyhexamethylen-sebacinsäureamid (PA 610), Polycaprolactam (PA 6) sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten.

35

PA 6, PA 66 und Copolyamide 6/66 sind besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist Polyamid 6 (PA 6).

Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6).

Weitere Beispiele sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Monomeren erhältlich sind, oder es sind Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

5

Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444). Die Herstellung der teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen

10 Verfahren erfolgen.

Die nachfolgende nicht abschließende Aufzählung enthält die genannten, so wie weitere Polyamide im Sinne der Erfindung (in Klammern sind die Monomeren angegeben):

- | | | |
|----|---------|--|
| 15 | PA 46 | (Tetramethyldiamin, Adipinsäure) |
| | PA 66 | (Hexamethyldiamin, Adipinsäure) |
| | PA 69 | (Hexamethyldiamin, Azelainsäure) |
| | PA 610 | (Hexamethyldiamin, Sebacinsäure) |
| | PA 612 | (Hexamethyldiamin, Decandicarbonsäure) |
| 20 | PA 613 | (Hexamethyldiamin, Undecandicarbonsäure) |
| | PA 1212 | (1,12-Dodecandiamin, Decandicarbonsäure) |
| | PA 1313 | (1,13-Diaminotridecan, Undecandicarbonsäure) |
| | PA MXD6 | (m-Xylyldiamin, Adipinsäure) |
| | PA TMDT | (Trimethylhexamethyldiamin, Terephthalsäure) |
| 25 | PA 4 | (Pyrrolidon) |
| | PA 6 | (ε-Caprolactam) |
| | PA 7 | (Ethanolactam) |
| | PA 8 | (Capryllactam) |
| | PA 9 | (9-Aminopelargonsäure) |
| 30 | PA 11 | (11-Aminoundecansäure) |
| | PA 12 | (Laurinlactam) |

Diese Polyamide und ihre Herstellung sind bekannt.

- 35 Auf die Herstellung der bevorzugten Polyamide PA6, PA 66 und Copolyamid 6/66 wird nachfolgend kurz eingegangen.

Die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmonomere wird vorzugsweise nach den üblichen Verfahren durchgeführt. So kann die Polymerisation des Caprolactams beispielsweise nach den in der DE-A 14 95 198 und DE-A 25 58 480 beschriebenen kontinuierlichen Verfahren erfolgen. Die Polymerisation von AH-Salz zur Herstellung von PA 66 kann nach dem üblichen diskontinuierlichen Verfahren (siehe: Polymerization Processes S. 424-467, insbesondere S. 444-446, Interscience, New York, 1977) oder nach einem kontinuierlichen Verfahren, z.B. gemäß EP-A 129 196, erfolgen.

Bei der Polymerisation können übliche Kettenregler mitverwendet werden. Geeignete Kettenregler sind z.B. Triacetondiaminverbindungen (siehe WO-A 95/28443), Monocarbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure und Benzoesäure, sowie Basen wie Hexamethyldiamin, Benzylamin und 1,4-Cyclohexyldiamin. Auch C₄-C₁₀-Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure; C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure; Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren wie Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, sind als Kettenregler geeignet.

Die erhaltene Polymerschmelze wird aus dem Reaktor ausgetragen, gekühlt und granuliert. Das erhaltene Granulat wird einer Nachpolymerisation unterworfen. Dies geschieht in an sich bekannter Weise durch Erwärmen des Granulats auf eine Temperatur T unterhalb der Schmelztemperatur T_s bzw. Kristallitschmelztemperatur T_k des Polyamids. Durch die Nachpolymerisation stellt sich das endgültige Molekulargewicht des Polyamids (messbar als Viskositätszahl VZ, siehe Angaben zur VZ weiter oben) ein. Üblicherweise dauert die Nachpolymerisation 2 bis 24 Stunden, insbesondere 12 bis 24 Stunden. Wenn das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist, wird das Granulat in üblicher Weise abgekühlt.

Entsprechende Polyamide sind unter dem Handelsnamen Ultramid® von BASF erhältlich.

Die Komponente B ist im Allgemeinen in den erfindungsgemäßen Formmassen in einem Anteil von 1 bis 95,5, bevorzugt von 3 bis 91,2, insbesondere von 5 bis 86,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E, die sich zu 100 Gew.-% addieren, enthalten.

Komponente C

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 3 bis 50, bevorzugt 5 bis 30 und besonders bevorzugt 7 bis 25 Gew.-% mindestens eines Kautschuks. Die Komponente C kann z.B. eine Mischung aus zwei oder mehr, z.B. drei bis fünf Kautschuken unterschiedlichen Typs sein. Unter einem Kautschuk wird erfindungsgemäß ein kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur T_g von 0°C oder darunter (T_g bestimmt mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) nach DIN 53765) verstanden.

Als Kautschuk C sind prinzipiell alle kautschukelastischen Polymerisate mit $T_g \leq 0^\circ\text{C}$ geeignet, insbesondere solche, die als Kautschuk

- 5 - einen Dienkautschuk auf Basis von Dienen, wie z.B. Butadien oder Isopren,
- einen Alkylacrylatkautschuk auf Basis von Alkylestern der Acrylsäure, wie n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat,
- 10 - einen EPDM-Kautschuk auf Basis von Ethylen, Propylen und einem Dien,
- einen Siliconkautschuk auf Basis von Polyorganosiloxanen,

oder Mischungen dieser Kautschuke bzw. Kautschukmonomeren enthalten.

15

Bevorzugt ist der Kautschuk C ein Pfropfpolymerisat aus einer Grundlage und einer Pfropfaufgabe.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C enthalten, bezogen auf C,

20

c1) 30 bis 95, bevorzugt 40 bis 90 und besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-% einer kautschukelastischen Grundlage aus, bezogen auf c1),

c11) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 100 und besonders bevorzugt 70 bis 100 Gew.-% eines (C_1 - C_{10} -Alkyl)esters der Acrylsäure,

25

c12) 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5 und besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-% eines polyfunktionellen, vernetzenden Monomeren,

30

c13) 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 35 und besonders bevorzugt 0 bis 28 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

oder aus

35

c11*) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 100 und besonders bevorzugt 65 bis 100 Gew.-% eines Diens mit konjugierten Doppelbindungen,

c12*) 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 40 und besonders bevorzugt 0 bis 35 Gew.-% von einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

40

oder aus

- c11**) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 100 und besonders bevorzugt 65 bis 100 Gew.-% einer Mischung aus Ethylen, Propylen und einem Dien,

c12**) 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 40 und besonders bevorzugt 0 bis 35 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und

c2) 5 bis 70, bevorzugt 10 bis 60 und besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% einer Pfropfauf-
 lage aus, bezogen auf a2),

c21) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 100 und besonders bevorzugt 65 bis 100 Gew.-% einer Styrolverbindung,

c22) 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 38 und besonders bevorzugt 0 bis 35 Gew.-% Arylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,

c23) 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 30 und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

Als (C₁-C₁₀-Alkyl)ester der Acrylsäure, Komponente c11), eignen sich vor allem Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und n-Butylacrylat. Bevorzugt sind 2-Ethylhexylacrylat und n-Butylacrylat, ganz besonders bevorzugt ist n-Butylacrylat. Es können auch Mischungen verschiedener Alkylacrylate verwendet werden, die sich in ihrem Alkylrest unterscheiden.

Vernetzende Monomere c12) sind bi- oder polyfunktionelle Comonomere mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen, beispielsweise Butadien und Isopren, Divinylester von Dicarbonsäuren wie der Bernsteinsäure und Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie des Ethylenglycols und des Butan-1,4-diols, Diester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit den genannten bifunktionellen Alkoholen, 1,4-Divinylbenzol und Triallylcyanurat. Besonders bevorzugt sind der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols (siehe DE-OS 12 60 135), der unter dem Namen Dihydrodicyclopentadienylacrylat bekannt ist, sowie die Allylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure.

Vernetzende Monomere c12) können in der Komponente C je nach Art der herzustellenden Komponente C, insbesondere je nach den gewünschten Eigenschaften der Komponente C, enthalten sein oder nicht.

Falls vernetzende Monomere c12) in der Komponente C enthalten sind, so betragen die Mengen 0,01 bis 10, bevorzugt 0,3 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf c1).

Bei den weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren c13), die auf Kosten der Monomeren c11) und c12) in der Grundlage c1) enthalten sein können, handelt es sich beispielsweise um:

vinylaromatische Monomere wie Styrol, Styrolerivate wie sie z. B. unter A angegeben werden;

Acrylnitril, Methacrylnitril;

- 5 C₁- bis C₄-Alkylester der Methacrylsäure wie Methylmethacrylat, weiterhin auch die Glycidylester, Glycidylacrylat und -methacrylat;

N-substituierte Maleinimide wie N-Methyl-, N-Phenyl- und N-Cyclohexylmaleinimid;

- 10 Acrylsäure, Methacrylsäure, weiterhin Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sowie deren Anhydride wie Maleinsäureanhydrid;

- 15 Stickstoff-funktionelle Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylcarbazol, Vinylanilin, Acrylamid und Methacrylamid;

aromatische und araliphatische Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat und 2-Phenoxyethylmethacrylat;

- 20 ungesättigte Ether wie Vinylmethylether,

sowie Mischungen dieser Monomeren.

- 25 Bevorzugte Monomeren c13) sind Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Glycidylacrylat und -methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid.

Anstelle der Grundlagen-Monomere c11) bis c13) kann die Grundlage c1) auch aus den Monomeren c11*) und c12*) aufgebaut sein.

- 30 Als Diene mit konjugierten Doppelbindungen, c11*), kommen Butadien, Isopren, Norbornen, und deren halogensubstituierte Derivate, etwa Chloropren, in Betracht. Bevorzugt sind Butadien und Isopren, insbesondere Butadien.

- 35 Als weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere c12*) können die Monomere mitverwendet werden, wie sie für die Monomeren c13) bereits genannt wurden.

Bevorzugte Monomeren c12*) sind Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Glycidylacrylat und -methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid.

- 40 Der Pfropfkern c1) kann auch aus einer Mischung der Monomeren c11) bis c13), und c11*) bis c12*), aufgebaut sein.

Anstelle der Grundlagen-Monomere c11) bis c13) bzw. c11*) und c12*) kann die Grundlage c1) auch aus den Monomeren c11**) und c12**) aufgebaut sein. Als Dien in der Monomermischung c11**), welches in Mischung mit Ethylen und Propylen verwendet wird, sind insbesondere Ethyldennorbornen und Dicyclopentadien geeignet.

5

Als weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere c12**) können die für c13) genannten Monomeren mitverwendet werden.

10

Die Grundlage kann auch aus einer Mischung der Monomeren c11) bis c13) und c11**) bis c12**), oder aus einer Mischung der Monomeren c11*) bis c12*) und c11**) bis c12**), oder aus einer Mischung der Monomeren c11) bis c13), c11*) bis c12*) und c11**) bis c12**), aufgebaut sein.

15

Bezüglich der Monomeren c21) bzw. c23) sei auf die Ausführungen zu den Komponenten a1) bzw. a3) weiter oben verwiesen. Demnach kann die Pfropfaufgabe c2) auf Kosten der Monomere c21) weitere Monomere c22), oder c23), oder deren Mischungen, enthalten. Bevorzugt ist die Pfropfaufgabe c2) aufgebaut aus Polymerisaten, aus Styrol, aus Styrol und Acrylnitril, aus α -Methylstyrol und Acrylnitril oder aus Styrol und Methylmethacrylat.

20

Die Herstellung der Pfropfaufgabe c2) kann unter den gleichen Bedingungen wie die Herstellung der Grundlage c1) erfolgen, wobei man die Pfropfaufgabe c2) in einem oder mehreren Verfahrensschritten herstellen kann. Dabei können die Monomeren c21), c22) und c23) einzeln oder in Mischung miteinander zugefügt werden. Das Monomerenverhältnis der Mischung kann zeitlich konstant oder ein Gradient sein. Auch Kombinationen dieser Verfahrensweisen sind

25

möglich.

Beispielsweise kann man zunächst Styrol alleine, und danach eine Mischung aus Styrol und Acrylnitril, auf die Grundlage c1) polymerisieren.

30

Die Bruttozusammensetzung bleibt von den genannten Ausgestaltungen des Verfahrens unberührt.

Weiterhin eignen sich auch Pfropfpolymerisate mit mehreren "weichen" und "harten" Stufen, z.B. des Aufbaus c1) -c2) -c1) -c2) oder c2) -c1) -c2), vor allem im Falle größerer Teilchen.

35

Soweit bei der Pfropfung nicht gepfropfte Polymere aus den Monomeren c2) entstehen, werden diese Mengen, die in der Regel unter 10 Gew.-% von c2) liegen, der Masse der Komponente A zugeordnet.

40

Die Herstellung der Pfropfpolymerisate C kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden, insbesondere in Emulsion, in Mikroemulsion, in Miniemulsion, in Suspension, in Mikrosuspension, in Minisuspension, als Fällungspolymerisation, in Masse oder in Lösung, kontinuierlich oder diskontinuierlich. Derartige Verfahren sind dem Fachmann bekannt und

beispielsweise in der PCT/EP/01/09114 beschrieben.

Das Verfahren zur Herstellung der Ppropfpolymerisate kann auch als kombiniertes Verfahren ausgeführt werden, bei dem mindestens zwei Polymerisationsverfahren miteinander kombiniert werden. Hier sind insbesondere Masse/Lösung, Lösung/Fällung, Masse/Suspension und Masse/Emulsion zu nennen, wobei mit dem erstgenannten begonnen und mit dem letztgenannten beendet wird.

Die Teilchengröße der Kautschukteilchen lässt sich bei jeder der genannten Verfahren wie Emulsions-, Miniemulsions- oder der Mikrosuspensionspolymerisation im wesentlichen dadurch steuern, dass die Bedingungen bei der Herstellung der Dispersion entsprechend gewählt und kontrolliert werden (z.B. Wahl des Homogenisators, Dauer des Homogenierens, Mengenverhältnisse Monomere : Wasser : Emulgator, Fahrweise der Dispergierung (einfach, mehrfach, als Batch oder kontinuierlich, Kreisfahrweise), Drehzahl des Homogenisators etc.).

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Menge und Dosierung des Emulgators und der anderen Polymerisationshilfsstoffe werden bevorzugt so gewählt, dass die erhaltenen Kautschukteilchen, die mittels Emulsionspolymerisation erhalten werden, eine mittlere Teilchengröße (gewichtsmittlere Teilchengröße d_{50} -Wert), von üblicherweise 50 bis 500 nm, bevorzugt 70 bis 300 nm und besonders bevorzugt von 80 bis 140 nm aufweisen. Die Teilchen, die bei der Miniemulsionspolymerisation erhalten werden, haben in der Regel ebenfalls Partikelgrößen von 50 bis 500 nm (gewichtsmittlere Teilchengröße d_{50} -Wert). Durch Mikroemulsionspolymerisation werden im Allgemeinen Teilchengrößen (gewichtsmittlere Teilchengrößen d_{50} -Wert) im Bereich von 20 bis 80 nm erhalten. Bei den angegebenen Teilchengrößen handelt es sich jeweils um den d_{50} -Wert (Gewichtsmittelwert, bestimmt mittels analytischer Ultrazentrifugennmessung gemäß W. Mächtle, S. Harding (Hrg.), AUZ in Biochemistry and Polymer Science, Cambridge, UK 1991). Mit dem Verfahren der Mikrosuspensionspolymerisation werden im Allgemeinen Teilchen einer Größe (gewichtsmittlere Teilchengröße d_{50} -Wert) im Bereich von 0,3 bis 10 μm (300 bis 10 000 nm) erhalten. Die Teilchengrößen können über die Methode der Fraunhoferbeugung ermittelt werden (H.G. Barth, Modern Methods of Particle Size Analysis, Wiley, NY 1984).

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation mittels der Emulsionsfahrweise durchgeführt, wobei die in einer ersten Stufe zunächst erhaltenen Kautschukteilchen, die in der wässrigen Phase dispergiert vorliegen in einer zweiten Stufe agglomeriert werden. Bevorzugt liegen in der Dispersion nur Teilchen einer Art vor, d.h. solche, die auf einer Grundlage c basieren. Es können aber auch mehr als ein, beispielsweise zwei oder mehr, unterschiedliche Arten von Teilchen in der Dispersion vorliegen. Dies kann z.B. durch Mischen von

unterschiedlichen beispielsweise getrennt voneinander hergestellten Dispersionen von Teilchen erreicht werden.

- 5 Verfahren zur Agglomeration von Kautschukteilchen sind dem Fachmann bekannt. So können physikalische Verfahren wie Gefrier- oder Druckagglomerationsverfahren verwendet werden. Es können aber auch chemische Methoden eingesetzt werden, um Kautschukteilchen zu agglomerieren. Zu letzteren zählen die Zugabe von anorganischen oder organischen Säuren. Bevorzugt wird die Agglomeration mittels eines Agglomerationspolymerisates vorgenommen. Als solche sind beispielsweise Polyethylenoxidpolymere oder Polyvinylalkohole zu nennen.
- 10 Besonders bevorzugt werden Agglomerationspolymerisate eingesetzt, die im wesentlichen keine freien Säuregruppen enthalten. Zu den geeigneten Agglomerationspolymerisaten zählen Copolymerisate aus C₁- bis C₁₂-Alkylacrylaten oder C₁- bis C₁₂-Methalkylacrylaten und polaren Comonomeren wie Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, n-Butylacrylamid oder Maleinsäureamid.

- 15 Die Agglomeration kann so geführt werden, dass nur ein Teil der Kautschukteilchen agglomeriert, so daß eine bimodale Verteilung entsteht. Dabei liegen gemäß einer ersten Ausführungsform nach der Agglomeration im allgemeinen mehr als 50, vorzugsweise zwischen 75 und 95 % der Teilchen (Zahlen-Verteilung) im nicht agglomerierten Zustand vor. Gemäß
- 20 einer zweiten Ausführungsform wird die Agglomeration derart ausgeführt, daß nach der Agglomeration die Kautschukteilchen eine polymodale Teilchengrößenverteilung aufweisen, in der in jedem Teilchengrößenintervall der Breite 50 nm weniger als 40 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 37,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 35 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 32,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 30 Gew.-% der Teilchen vorliegen. Der mittlere
- 25 Teilchendurchmesser bezieht sich dabei, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Insbesondere handelt es sich um den d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung (siehe oben).

Im Anschluss an den Agglomerationsschritt kann die Pfropfaufgabe (c2) durch Pfropfpolymerisation der entsprechenden Monomeren gebildet werden.

30

Derartige Agglomerationsverfahren sind z.B. in der EP/PCT/01/08114 beschrieben.

Komponente D

- 35 Als Komponente D wird erfindungsgemäß mindestens ein, z.B. eine Mischung aus zwei oder mehr, beispielsweise drei bis fünf, Terpolymere unterschiedlicher Struktur, beispielsweise verzweigt oder linear, oder unterschiedlichen monomeren Aufbaus, z.B. statistisch oder blockartig, eingesetzt. Darunter wird es bevorzugt als Komponente D ein Terpolymer eines Typs einzusetzen. Zu den bevorzugten Terpolymeren zählen solche, die im wesentlichen linear und
- 40 im wesentlichen statistisch aufgebaut sind. Als monomerer Baustein d1) wird ein

5 vinylaromatisches Monomer oder eine Mischung aus zwei oder mehr, z.B. drei bis fünf unterschiedliche vinylaromatische Monomere verwendet. Als vinylaromatische Monomere kommen z.B. Styrol und substituierte Styrole, wie C₁- bis C₈-Alkyl kernalkylierte Styrole wie p-Methylstyrol oder t-Butylstyrol in Betracht. Besonders bevorzugt werden darunter Styrol und α -Methylstyrol oder deren Mischungen. Insbesondere wird als d1) Styrol alleine eingesetzt.

10 Der monomere Baustein d2) aus dem das Terpolymer D erhältlich ist, kann eine oder eine Mischung aus zwei oder mehr, z.B. drei bis fünf unterschiedlichen C₁-bis-C₄-Alkyl(meth)acrylaten sein, worunter Methylmethacrylat bevorzugt verwendet wird. Als d2) kann aber auch Methacrylnitril oder Acrylnitril verwendet werden. Darüberhinaus ist es möglich als d2) eine Mischung aus einem oder mehr C₁-bis-C₄-Alkyl(meth)acrylaten und Methacrylnitril oder/oder Acrylnitril einzusetzen. Besonders bevorzugt wird als d2) Acrylnitril alleine eingesetzt.

15 Mindestens ein Monomer, das ein α,β -ungesättigtes Anhydrid enthält oder z.B. eine Mischung aus zwei oder mehr, z.B. drei bis fünf derartiger Monomere, werden erfindungsgemäß als monomere Baustein d3) zur Herstellung der Terpolymere D verwendet. Als solche kommen aromatische als auch aliphatische Verbindungen mit mindestens einer Anhydridgruppe in Betracht. Bevorzugt werden Monomere, die nicht mehr als eine Anhydridgruppe aufweisen. Besonders bevorzugt wird als d3) Maleinsäureanhydrid verwendet.

20 Der Anteil der Komponente d3) im Terpolymeren beträgt erfindungsgemäß von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,3 bis 3,5, insbesondere von 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten d1) bis d3), die sich zu 100 Gew.-% addieren. Der Anteil der beiden anderen Komponenten, d1) und d2) kann in weiten Bereichen variieren und richtet sich
25 vornehmlich nach der erforderlichen Mischbarkeit der Komponente D mit den Komponenten A bis C. In der Regel beträgt der Anteil der Komponente d1) von 60 bis 94,8, bevorzugt von 61,5 bis 89,7, insbesondere von 68 bis 84,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten d1) bis d3), die sich zu 100 Gew.-% addieren. Entsprechend ist die Komponente d2) in einer Menge von 5 bis 36, bevorzugt von 10 bis 35, insbesondere von 15 bis 29 Gew.-%
30 in den Terpolymeren enthalten.

Das Molekulargewicht des Terpolymeren kann in weiten Grenzen variieren. Mittlere Molekulargewichte im Bereich von 60.000 bis 350.000 g/mol haben sich als geeignet erwiesen. Oft sind Molekulargewichte im Bereich von 80.000 bis 300.000 g/mol vorteilhaft. Besonders
35 bevorzugte Terpolymere haben Molekulargewichte im Bereich von 90.000 bis 210.000 g/mol. Dabei sind die vorstehend angegebenen Molekulargewichte Gewichtsmittelwerte, bestimmt gemäß mittels GPC, wie vorstehend beschrieben.

- Für die Herstellung der Terpolymere D können, je nach gewünschtem strukturellen Aufbau unterschiedliche Verfahren angewandt werden. Bevorzugt werden die Terpolymere durch radikalische Polymerisation, besonders bevorzugt durch kontinuierliche Lösungspolymerisation hergestellt werden. Hierzu können die Monomeren beispielsweise in Methyläthylketon gelöst werden und die Polymerisation entweder thermisch initiiert oder sofern gewünscht bzw. erforderlich kann ein Initiator, wie ein Peroxid, zu dieser Lösung zugegeben werden. Die Reaktionsmischung wird im Allgemeinen bei erhöhter Temperatur mehrere Stunden polymerisiert und anschließend aufgearbeitet.
- 10 Der Anteil der Komponente D in den erfindungsgemäßen Formmassen wird in der Regel an die Erfordernisse des Produktes angepasst. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen von 0,4 bis 30, besonders bevorzugt von 0,5 bis 20, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E, des Terpolymeren D.
- 5 Komponente E
- 20 Als Komponente E enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens ein oder eine Mischung aus zwei oder mehr, z.B. drei bis fünf unterschiedliche Verbindungen, die zwei oder mehr, beispielsweise drei bis fünf Isocyanatgruppen aufweisen.
- 25 In Betracht kommen als Komponente E organische, Polyisocyanate wie die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen mehrwertigen Isocyanate.
- 30 Im einzelnen sind beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, z.B. Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 2,4- oder 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- oder 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische,
- 35 araliphatische Diisocyanate, wie 1,4-Xylylen-diisocyanat oder Xylylen-diisocyanat-Isomerengemische, vorzugsweise jedoch aromatische Di- und Polyisocyanate, wie 2,4- oder 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

- Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielfhaft genannt seien Isocyanurat- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 15 bis 33 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 31 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyisocyanats. Geeignet sind auch Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 3,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 14 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyisocyanats, hergestellt aus Polyester- und/oder vorzugsweise Polyether-polyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Isocyanuratringe enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33 bis 15, vorzugsweise 21 bis 31 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyisocyanats, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat.

- Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten, z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

Besonders bewährt haben sich Isocyanuratgruppen enthaltende Polymere auf Basis von Hexamethylendiisocyanat sowie Roh-MDI.

- Die Menge an Komponente E, die in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten sein kann, kann variieren und richtet sich im wesentlichen nach den Erfordernissen des Produktes. Bevorzugt ist die Komponente E in einem Anteil von 0,1 bis 5, besonders bevorzugt von 0,2 bis 3 insbesondere von 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E.

30

- Neben den Komponenten A bis E können die erfindungsgemäßen Formmassen optional weitere Komponenten aufweisen. Hierzu sind Füll- und Verstärkungsstoffe (Komponente F) und Additive (Komponente G) zu nennen. Im Allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen darüber hinaus in der Regel geringe Mengen Wasser. Diese übersteigen meist nicht mehr als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten A bis E.

35

Komponente F

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponente F im Allgemeinen in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E. Beispielsweise kann nach einer der bevorzugten Ausführungsformen der Anteil der Komponente F von 3 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E, betragen.

Bei den faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen handelt es sich vorzugsweise um Kohlenstofffasern, oder insbesondere Glasfasern. Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Der Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 µm. Es können sowohl endlos Fasern (rovings) als auch Schnittglasfasern mit einer Länge von 1 bis 10 mm, vorzugsweise 3 bis 6 mm, eingesetzt werden. Weiterhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Kaolin, Talk, Quarzmehl und Wollastonit zugesetzt werden. Außerdem können Metallflocken (wie Metallflocken der Transmed Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe (wie nickelbeschichtete Glasfasern) sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, eingesetzt werden. Insbesondere kommen Al-Flocken, (K 102 der Transmed) für EMI-Zwecke (Electromagnetic Interference) in Betracht. Ferner können die Formmassen mit zusätzlichen Kohlenstofffasern, Leitfähigkeitsruß oder nickelbeschichteten C-Fasern abgemischt werden.

Eine allgemeine Beschreibung geeigneter faser- oder teilchenförmiger Füllstoffe findet sich in Gächter/Müller, Kunststoff-Additive, 3. Auflage, Hanser-Verlag, 1990.

Komponente G

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten die Komponente G in der Regel in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E. Beispielsweise kann nach einer der bevorzugten Ausführungsformen der Anteil der Komponente G von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis E, betragen.

Bei der Komponente G kann es sich dabei beispielsweise um Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren, wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel, Phosphorstabilisatoren und Antistatika handeln. Weitere Inhaltstoffe sind Farbstoffe, Pigmente oder Antioxidantien. Stabilisatoren können der Verbesserung der Thermostabilität, Erhöhung der Lichtstabilität, dem Anheben der

Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit dienen. Schmier- und Gleitmittel sind insbesondere bei der Herstellung von Formkörpern oder Formteilen zweckmäßig.

- 5 Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E beziehungsweise analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS Stabilisatoren, Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und andere Verbindungen sind geeignet. (Beispielsweise IRGANOX®, TINUVIN®, wie TINUVIN® 770 HALS-Absorber, Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat) und TINUVIN® P (UV-Absorber, (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol), TOPANOL®).
- 10 Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren und Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen.

- 15 Auch Silikonöle, oligomerisches Isobutylen und ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Betracht. Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titadoxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls einsetzbar.

- 20 Zudem können als Komponente G Umesterungsschutzmittel wie Irgaphos® P-EPQ Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-diphenylendiphosphonit von Ciba-Geigy oder Phosphate, wie Monozinkphosphat eingesetzt werden. Als Antioxidanten werden phenolische Antioxidanten bevorzugt. Als UV-Stabilisatoren werden Triazole bevorzugt.

Herstellung der Formmassen

- 25 Die erfindungsgemäßen Formmassen werden durch Mischen der Komponenten A bis E und gegebenenfalls F und G hergestellt. Die Reihenfolge, in der die Komponenten gemischt werden, ist beliebig.

- 30 Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise Extrusion, hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Formmassen können beispielsweise hergestellt werden, indem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, vorzugsweise Zweischneckenextrudern, Brabender-Mischern oder Banbury-Mischern sowie Knetern mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat abgekühlt und zerkleinert. Die Reihenfolge der Mischung
- 35 der Komponenten kann variiert werden, sie können beispielsweise zwei oder gegebenenfalls drei Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden. Um eine möglichst homogene Durchmischung zu erhalten, ist eine intensivere Durchmischung vorteilhaft. Dabei sind im Allgemeinen mittlere Mischzeiten von 0,2 bis 30

Minuten bei Temperaturen von 230 bis 300°C, bevorzugt 230 bis 280°C erforderlich. Nach der Extrusion wird das Extrudat in der Regel abgekühlt und zerkleinert.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formmassen zeigen eine gute Balance von Schlagzähigkeit und Fließfähigkeit und insbesondere eine stark erhöhte Reißfestigkeit. Die erfindungsgemäßen Formmassen, die als Komponente B einen Polyester, insbesondere Polybutylenterephthalat enthalten, zeichnen sich darüber hinaus durch gute Dimensionsstabilität aus auch wenn sie Klimawechseln ausgesetzt sind. Besondere Zähigkeitsvorteile weisen im Allgemeinen die erfindungsgemäßen Formmassen auf, deren Komponente C ein Kautschuk auf Dienbasis ist, während sich Formmassen, deren Kautschukkomponente auf einem Acrylat basiert, gut für die Herstellung von Werkstoffen für den Außenbereich eignen.
- 10

- 15 Aufgrund der genannten Eigenschaften sind die Formmassen zur Herstellung von Formkörpern geeignet, die beispielsweise im Haushalts-, Elektro-, Kraftfahrzeug- und Medizintechnikbereich eingesetzt werden können. Für die Herstellung von Formteilen, die befestigt sind und keine Dehnungsfugen aufweisen sollen, wie Abdeckungen, Luftgitter, Radioblenden im KFZ-Innenbereich, sind erfindungsgemäße Formmassen besonders bevorzugt, die als Komponente B Polybutylenterephthalat und als Komponente C einen Pfropfkautschuk mit einer Acrylatgrundlage enthalten.

- 20 Dabei können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung bearbeitet werden, beispielsweise durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern.

- 25 Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

- 30 Komponente A1:
Copolymer auf Basis von Styrol/Acrylnitril (Gewichtsverhältnis: 75/25), Viskositätszahl 80 ml/g.

- Komponente B1:
Polybutylenterephthalat, z. B. Ultradur® B 4500 der BASF Aktiengesellschaft, charakterisiert durch eine Viskositätszahl von 130 ml/g (gemessen in 0,5 %-iger o-Dichlorbenzol/Phenol-Lösung).
- 35

Komponente C1:

Pfropfkautschuk mit 60 Gew.-% einer Grundlage aus Poly-n-butylacrylat und 40 Gew.-% einer Pfropfaufgabe basierend auf einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril.

5

Komponente C2:

Pfropfkautschuk mit 62 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus Styrol und Acrylnitril und mit 38 Gew.-% einer Grundlage aus Polybutadien, z.B. Ronfalin® TZ 237.

10

Komponente D1:

Terpolymer auf Basis von Styrol/Acrylnitril/Maleinsäureanhydrid (Gewichtsverhältnis: 75/24,5/0,5), Viskositätszahl 80 ml/g.

15

Komponente D2:

Terpolymer auf Basis von Styrol/Acrylnitril/Maleinsäureanhydrid (Gewichtsverhältnis: 75/24,1/0,9), Viskositätszahl 80 ml/g.

20

Komponente D3:

Terpolymer auf Basis von Styrol/Acrylnitril/Maleinsäureanhydrid (Gewichtsverhältnis: 68/29,9/2,1), Viskositätszahl 65 ml/g.

25

Komponente D4:

Terpolymer auf Basis von Styrol/Acrylnitril/Maleinsäureanhydrid (Gewichtsverhältnis: 73/22,3/4,7), Viskositätszahl 69 ml/g.

30

Komponente E1:

Poly(methylene(phenylen isocyanat), mit einem NCO-Gehalt von 31,2 Gew.-% (bestimmt gemäß DIN 53185) und einer Viskosität von 200 mPas bei 25°C (bestimmt gemäß DIN EN ISO 3219) z.B. Lupranat® M20A der BASF Aktiengesellschaft.

35

Komponente E2:

Isocyanurat-Gruppen enthaltendes Polyisocyanat auf Basis Hexamethyldiamin mit einem NCO-Gehalt von 21,0 Gew.-% bestimmt gemäß DIN 53185 und einer Viskosität von 3000 mPa

s, bei $23^{\circ}\text{C}/2500\text{ s}^{-1}$ [bestimmt gemäß DIN EN ISO 3219, z.B. Basonat® HI 100 der BASF Aktiengesellschaft.

5 Komponente F1:

Glasfaser, die mit einer Epoxy-Schlichte ausgerüstet war und die einen Durchmesser der Fasern von $10\mu\text{m}$ und eine Stapellänge von 4,5 mm hatte.

10 Herstellung und Prüfung der Formmassen:

Zum Mischen der Komponenten wurde ein Zweiwellenextruder verwendet. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert. Des weiteren wurden die mechanischen Eigenschaften an mittels Spritzguss hergestellten Proben (Massetemperatur: 250°C /Werkzeugtemp. 60°C) bestimmt.

Die Wärmeformbeständigkeit wurde nach Vicat B ermittelt. Die Schlagzähigkeit der Produkte wurde an ISO-Stäben nach ISO 179 1eA bestimmt.

20 E-Modul und Reißdehnung wurden nach ISO 527 bestimmt.

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Prüfungen sind in den Tabelle 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1:

Formmasse Nr	V1	V2	V3	1	V4	V5	V6	V7	2	
Komponente [Gew.%]										
A1	5	-	5	-	-	-	3	-	-	
B	55	55	54,5	54,5	54,5	54,5	39	39	38,5	
C1	40	40	40	40	40	40	28	28	28	
D3	-	5	-	5	-	5	-	3	3	
D4	-	-	-	-	5	-	-	-	-	
E1	-	-	0,5	0,5	0,5	-	-	-	0,5	
E2	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	
F	-	-	-	-	-	-	30	30	30	
Vicat B	[°C]	104	104	104	104	104	105	155	153	156
ak	[kJ/m²]	6,0	5,9	5,8	9,1	6,1	11,4	6,1	5,7	6,9
E-Modul	[N/mm2]	2260	2250	2269	2250	2260	2260	9700	9600	9670
Reißdehnung	[%]	7	8	8	25	6	31	2,2	1,9	3,1

5 V: Vergleichsversuche

Tabelle 2:

Formmasse Nr Komponente [Gew.%]	V8	V9	V10	3	4	V11	5	6
A1	5	-	5	-	-	-	-	-
B	55	55	54,5	54,5	54,5	54,5	54,5	54,5
C2	40	40	40	40	40	40	40	40
D1	-	-	-	-	-	-	-	5
D2	-	5	-	5	-	-	-	-
D3	-	-	-	-	5	-	5	-
D4	-	-	-	-	-	5	-	-
E1	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-
E2	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5
<hr/>								
Vicat B	[°C]	103	104	104	104	104	104	104
ak	[kJ/m ²]	7,8	6,5	5,8	16,1	15,4	8,5	17,5
E-Modul	[N/mm ²]	2200	2220	2200	2210	2230	2200	2190
Reißdehnung	[%]	9	8	8	54	47	11	61

5 V: Vergleichsversuche

Die Versuche belegen das hervorragende Eigenschaftsspektrum der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, wobei insbesondere die verbesserte Reißdehnung und Kerbschlagzähigkeit hervorzuheben ist.

Thermoplastische Formmassen

Zusammenfassung

5 Thermoplastische Formmassen, enthaltend

- A) mindestens ein kautschukfreies Copolymer, das keine Hydroxy-, Säure-, Amino- oder Anhydridgruppe enthält, auf der Basis mindestens eines vinylaromatischen Monomeren (a1) und mindestens eines Comonomeren (a2),
- B) mindestens ein kautschukfreies Polymer, das mindestens eine Hydroxy-, Säure- oder Aminogruppe enthält,
- 10 C) 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, mindestens eines Kautschuks,
- D) mindestens ein Terpolymer erhältlich aus
- d1) mindestens einem vinylaromatischen Monomeren,
- d2) mindestens einem C₁-bis-C₄-Alkyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylnitril und
- d3) 0,4 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, mindestens eines Monomeren, das ein α,β -ungesättigtes Anhydrid enthält und
- 20 E) mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei Isocyanatgruppen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.